

RECORDING PAPER

Patent Number: JP2274587
Publication date: 1990-11-08
Inventor(s): OKAYA HIROAKI; others: 03
Applicant(s): SANYO KOKUSAKU PULP CO LTD
Requested Patent: JP2274587
Application Number: JP19890095214 19890417
Priority Number(s):
IPC Classification: B41M5/00
EC Classification:
Equivalents: JP2750534B2

Abstract

PURPOSE: To improve glossiness and water resistance by a method wherein a coating layer containing not only a synthetic silica but also a colloidal silica is formed on a base paper and treated with a water solution containing a cationic polymer electrolyte, and said coating layer still in a wet condition is contact-bonded on a heated mirror-finish surface and dried.

CONSTITUTION: After an aqueous coating liquid at least containing a synthetic silica as a pigment, a colloidal silica, and an aqueous binder is applied as an utmost layer of recording paper, a water solution at least containing a cationic polymer electrolyte is applied to treat the utmost layer. Therefore, a stable coating can be conducted without the occurrence of the thickening or cohesion of the coating liquid. Then, the utmost layer treated as the above still in a wet condition is contact bonded on a heated mirror-finish surface, whereby the recording paper is produced. In this manner, because the synthetic silica ensures the forming of a large number of voids and microfine surface irregularities, an ink absorption capacity is improved, and the reduction of glossiness is inhibited by using the colloidal silica in combination.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-274587

⑤ Int. Cl.³

B 41 M 5/00

識別記号

B

庁内整理番号

7915-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)11月8日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 記録紙

⑮ 特 願 平1-95214

⑯ 出 願 平1(1989)4月17日

⑰ 発 明 者	岡 屋	寛 昭	千葉県船橋市前原西3-8-2-402
⑰ 発 明 者	吉 田	義 雄	埼玉県所沢市緑町4-36-11
⑰ 発 明 者	松 川	正 男	東京都練馬区豊玉北2-7-206
⑰ 発 明 者	飯 森	良 文	神奈川県川崎市麻生区細山4-18-3
⑰ 出 願 人	山陽国策パルプ株式会 社		東京都千代田区丸の内1丁目4番5号
⑰ 代 理 人	弁理士 滝田 清暉		

明細書

1. 発明の名称

記録紙

2. 特許請求の範囲

1) 支持体上に少なくとも一層以上の層構成を有する記録層を設けた記録紙において、該記録層の最表層が少なくとも、合成シリカ及びコロイダルシリカを主とする顔料並びに水性結着剤によって構成されると共にカチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理され、且つ前記最表層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面仕上げ表面に圧着され乾燥されたことを特徴とする記録紙。

2) 最表層中に含有される顔料100重量部中の合成シリカ含有量が40重量部以上であり、コロイダルシリカの含有量が5重量部以上50重量部以下である請求項1に記載の記録紙。

3) 記録面の75度鏡面光沢度が50%以上である請求項1又は2に記載の記録紙。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は記録紙に関するものであり、特に水性インクを用いた多色インクジェット記録に適した記録紙に関するものである。

〔従来の技術〕

インクジェット記録方式は、装置が安価である上騒音を発生しないノンインパクト記録方式であり、比較的容易に多色記録を行うことができるところから、オフィスコンピューターの端末として、CAD、CAM用として或いはファクシミリ用として発展を遂げつつある。

インクジェット記録方式は一般に普通紙を利用することができるという利点があるものの、多色記録の場合には、一般の普通紙ではインク吸収性が不十分であり色再現性が十分に得られないために専用の記録紙が必要とされる。

即ち、一般にインクジェット記録方式に使用する被記録紙に要求される基本的要求特性としては、

①高い画像濃度が得られること、

②インクの吸収が速く、且つ吸収容量が充分にあって、インクの流れ出しが起らないこと、

③ドットの形状が真円に近く、且つドット周辺がシャープであること等の特性が挙げられ、特に高画質が要求される場合には、光沢性、平滑性、白色性が高く高品位であることが必要である他、更に水性インクを使用する場合には耐水性があって、水分が付着しても画像のにじみや流れ出しがないこと及び水性インクを吸収することによって記録紙が波打ちすることがないように寸法安定性が高いことが必要とされる。

上記の条件を満たすため、基紙表面に顔料及び結着剤等を含む塗被層を設けたインクジェット記録専用紙が次々に開発されている。係る状況において、インクジェット記録用紙に使用する顔料として、高い画像濃度や高いインク吸収性が得られる合成シリカが知られている。しかしながら、高い画像濃度や高いインク吸収性を有する記録紙は一般に光沢性や平滑性が低く、高画質用途に対しては高級感が不足するという欠点があった。

係る欠点を改善するために、記録紙表面をスーパーカレンダーやグロスカレンダーで処理すると、

に設けた記録媒体であって、その記録面が加熱された鏡面に圧接し乾燥されたことを特徴とするインクジェット記録媒体（特開昭62-158084号）或いは、基紙上に設けた合成シリカを含む塗被層をカチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理した後、加熱した仕上げ表面に圧着して乾燥する方法（特開昭63-264391号）等によって改善されたものの、一般に高度のインク吸収性と光沢性は互いに相反する性質であり、上記技術によっても尚満足し得るインクジェット用記録紙を得ることができず、更に改善が求められていた。

《発明が解決しようとする課題》

本発明者等は、従来よりも更に高品位のインクジェット用記録紙を開発すべく鋭意検討した結果、基紙上に合成シリカのみならずコロイダルシリカをも含む塗被層を設けた後カチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理し、該塗被層が湿润状態にある間に加熱された鏡面仕上げ表面に該塗被層を圧着・乾燥せしめることにより極めて高品位のイ

記録層に設けられた多孔構造が潰れてしまいインク吸収性の低下を招くという欠点がある。

又、後続のインク滴が付着しても画像のにじみや流れ出しが生じないような記録画像を得る方法としては、例えば塩基性オリゴマーを記録紙に含有させる方法が知られている（特開昭60-11389号）。しかしながら、このようなカチオン性樹脂は、一般的に用いられる他の成分、例えばカオリンやケイソウ土等の顔料、デンプンやカゼイン等の接着剤又はアニオン性の染料等と反応するので1液塗布をすることはできない。そこで、カチオン性樹脂を含む別の塗液を作って2液とし、2回に分けて夫々を塗布した場合には、多量の水が表面に付着するため、塗布、乾燥工程での基紙の伸縮が大きくなり、結果として水分付着に対する記録用紙の寸法安定性が得られず、インクジェット記録に際してシワや波打ちが発生し易くなるという欠点を生ずる。

上記の欠点は、合成微粒子シリカを主顔料とする少なくとも一層以上のインク受理層を支持体上

に設けた記録媒体であって、その記録面が加熱された鏡面に圧接し乾燥されたことを特徴とするインクジェット記録媒体（特開昭62-158084号）或いは、基紙上に設けた合成シリカを含む塗被層をカチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理した後、加熱した仕上げ表面に圧着して乾燥する方法（特開昭63-264391号）等によって改善されたものの、一般に高度のインク吸収性と光沢性は互いに相反する性質であり、上記技術によっても尚満足し得るインクジェット用記録紙を得ることができず、更に改善が求められていた。

ンクジェット用記録紙を得ることができることを見出し本発明に到達した。

従って本発明の第1の目的は、光沢性、耐水性、寸法安定性に優れた高品位の記録紙を提供することにある。

《課題を解決するための手段》

本発明の上記の諸目的は支持体上に少なくとも一層以上の層構成を有する記録層を設けた記録紙において、該記録層の最表層が少なくとも、合成シリカ及びコロイダルシリカを主とする顔料並びに水性結着剤によって構成されると共にカチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理され、且つ前記最表層が湿润状態にある間に加熱された鏡面仕上げ表面に圧着され乾燥されたことを特徴とする記録紙によって達成された。

本発明で用いる合成シリカとは、一般に非晶質シリカ、無定形シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、

微粉末シリカ、あるいはホワイトカーボン等と呼称されるケイ酸類であり、インク吸収能力の観点から、BET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の合成シリカを使用することが好ましい。

上記合成シリカの使用量は、顔料100重量部中、40重量部以上、好ましくは50重量部以上95重量部以下である。

又、本発明で用いるコロイダルシリカとは、負に帯電した無定形シリカ粒子が水中に懸濁分散してコロイド状をなしているものであり、粒子の表面には SiOH 基や OH^- イオン等が存在し、アルカリイオンにより電気二重層が形成されており、粒子間の反発によりコロイド状態が安定化されている。このようなコロイダルシリカには粒子径が $5\text{ m}\mu\sim 100\text{ m}\mu$ 程度のものまであり、本発明においてはこれらのうちどれを用いても同様に後記する作用効果が得られる。

上記コロイダルシリカの使用量は、顔料100重量部中、5重量部～50重量部である。

コロイダルシリカが5重量部以下の場合には光沢

性の改善効果が殆どなく、また50重量部以上になると残りの顔料をすべて合成シリカにしてもインク吸収性が不足する場合がある。

上記の顔料には更に他の顔料を併用することができる。併用することのできる他の顔料としては、通常の紙塗工に使用される顔料、たとえばカオリン、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、チタンホワイト、ケイソウ土、酸性白土、ゼオライト、有機顔料等が用いられる。

水性結着剤としては酸性デンプン、エステル化デンプン等のデンプン類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパク、スチレン/マレイン酸共重合体及びその樹脂及び誘導体、スチレン/ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、酢酸ビニル系エマルジョン等が用いられる。これらの結着剤は顔料に対して通常5重量部から50重量部用いられるが、顔料の結着が十分

であり、かつインク吸収性が阻害されない範囲の量であればその比率は特に限定されるものではない。

本発明においては、記録層中に必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、筆記性改良剤等を適宜配合することは何ら差し支えない。特に本発明は、後記するカチオン性高分子電解質を含有する水溶液を、記録層を形成せしめる塗布液と別個に調整するので、互いに反応性のある薬剤を二液に振り分けて配合することができ、これにより広範な組み合わせが可能である。

即ち、本発明においては少なくとも顔料である合成シリカ、コロイダルシリカ及び水性結着剤を含有する水性塗液を記録紙の最表層となるように塗布した後、少なくとも後記するカチオン性高分子電解質を含有する水溶液を塗布し、最表層を処理する。従って塗液の増粘や凝集が起こらず安定した塗布が可能である。

本発明で用いるカチオン性高分子電解質としては、例えばポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムハライド、ポリジアクリルジメチルアンモニウムハライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリエチレンイミン、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロロヒドリン変性ポリアルキルアミン、ポリビニルピリジニウムハライド、その他ポリエチレンイミン第4級アンモニウム塩類、ポリアミン等がある。

本発明の記録紙は、いわゆる湿潤法または凝固法を採用しているキャストコーター、あるいはそれに準じた機能を有するコーターを使用して製造することができるが、特に凝固法を採用する場合には、上記カチオン性高分子電解質を凝固液に配合して用いることができる。カチオン性高分子電解質を凝固液に配合する場合には、液濃度として0.5重量%以上特に2重量%以上とすることが好ましいが、塗布量や適用されるインクの種類及び量に応じて適宜調整することができ、特に限定されるものではない。

本発明では、次に、上記の如く処理された最表面が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面仕上げ面に圧着して記録紙を作製する。

一般に、合成シリカを含む塗被層を湿潤状態で鏡面仕上げ面に圧着して加熱乾燥すると、乾燥後の塗被層は合成シリカが多く空隙と表面のミクロな凹凸を有するのでインク吸収性を高めるという効果がある反面、光沢性を低下させるという欠点がある。しかしながら、本発明では顔料としてコロイダルシリカを併用しているので光沢性の低下を抑制することができる。この場合、合成シリカとコロイダルシリカを含む塗被層を該塗被層がまだ湿潤状態にある間にカチオン性高分子電解質を含む水溶液で処理することによって初めて上記の抑制効果を得ることができる。

上記効果が得られる理由は明確ではないが、コロイダルシリカの粒径は、一般に数ミクロンないし数百ミリミクロンと極めて小さいために、これを合成シリカと併用すると塗被層表面の凹凸が適度に埋められて光沢性が高められるものと推定す

ることができる。

この場合、カチオン性高分子電解質と、合成シリカやコロイダルシリカ更には水性結着剤の成分（例えばSBRラテックス）等を含む湿潤塗被物質とが増粘や凝集を引き起こしてフロック状態となり、そのために微細なコロイダルシリカが分散媒の水と共に紙層中に過度に移行するのを抑制して、光沢性発現に寄与するものと推定される。

このような増粘又は凝集はコロイダルシリカ被膜の形成を抑制すると思われ、コロイダルシリカを用いてもインク吸収性の低下は小さい。したがって、顔料中に合成シリカを40重量部以上好ましくは50重量部以上用いると、コロイダルシリカを5重量部以上50重量部以下まで併用しても必要なインク吸収性を維持することができる。又、コロイダルシリカを5重量部～50重量部とすることにより、記録面の75度鏡面光沢度を50%以上とすることができる。

また、カチオン性高分子電解質がインク中に用いられている水溶性直接染料や水溶性酸性染料分

子中の $-SO_3Na$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH_2$ のような基と反応して水に不溶な塩を形成し、記録画像の耐水性を向上させる。

更に、シートが湿潤状態にあるうちに鏡面仕上げ表面に圧着して乾燥する方法と組み合わせるので、2液塗布法による記録用紙が有する欠点であるインクジェット記録による波打ちを抑制することができる。

本発明の記録紙は、いわゆる湿潤法または凝固法を採用しているキャストコーター、あるいはそれに準じた機能を有するコーターを使用して製造することができるが、特に凝固法を採用する場合には、上記カチオン性高分子電解質を凝固液に配合して用いることができる。

本発明の記録紙の製造に際してはブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター、コンマコーター等のいずれも適用することができる。

塗布量は通常片面で固形分換算で2g/m²から50g/m²、好ましくは6g/m²から30g/m²であるが、基紙の表面を覆い且つ十分なインク吸収性が得られる範囲内で任意に調整することができる。

支持体上に塗液を塗布して記録層の最表面層を形成せしめた後得られた最表面層の塗膜を加熱した鏡面仕上げ面に圧着するまでの間に、本発明においてはカチオン性高分子電解質を含む水溶液を該塗膜に散布、浸漬、又は塗布するが、前記した如く、凝固法によるキャスト塗工法を用いる場合は、カチオン性高分子電解質を凝固液に加えて使用しても良い。

凝固液に用いられる凝固剤としてはギ酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩酸および硫酸のカルシウム、亜鉛、バリウム、鉛、マグネシウム、カドミウム及びアルミニウム等の各塩、更には硫酸カリウム、クエン酸カリウム、硼砂、硼酸などが一般的である。水性結着剤としてこれら凝固剤と効果的に凝固するものを選んで用いた場合には塗

被速度の向上や塗被面の仕上げ状態の向上に効果的である。

本発明で使用される支持体としては、通気性のある支持体であればいずれでもよく、例えばコート原紙、上質紙、コーテッド紙、片ツヤ紙等が用いられる。コーテッド紙の中には本発明による記録紙をはじめ、その他の記録紙、特にインクジェット記録適性のある程度以上有する記録紙も含まれる。この場合、記録層は二層以上となる。

(効果)

以上詳述した如く、本発明による記録紙はインクジェット記録紙に要求されるインク吸収性の低下を招くことなく、従来になく高い光沢度を発現するのみならず画像耐水性に優れた印字画像を呈するため、高光沢度が望まれるインクジェット記録、特にフルカラーインクジェット記録に最適な記録紙を提供するものである。更に、光沢度及び平滑性に優れているため熱転写記録紙として使用することもできる。

(実施例)

電解質としてポリエチレンイミン第4級アンモニウム塩3%水溶液で凝固処理して、塗膜が潤滑状態にある間に100℃に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着乾燥し、実施例1の記録用紙を得た。得られた記録紙について、インク吸収性、光沢性及び画像耐水性を夫々下記のようにして評価した。

(1) インク吸収性

色インクの重ね印字を行い、信じ直後に早送りして紙ローラーによる汚れの発生程度を目視で評価した。

(2) 光沢性

鏡面光沢度：JIS-Z8741により、グロスメーターGM26D(興村上色彩研究所製)を用い75°/75°の鏡面光沢度を測定した。

(3) 画像耐水性

印字後の記録紙を温度20℃の水中に浸漬し、5分後のインクの流れ出し状態を肉眼で観察した。この記録紙の評価結果は表1に示した通りである。

以下に、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお実施例において示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

印字はシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの水性インクを用い、オンデマンド方式のカラーインクジェットプリンターで行った。

実施例1.

顔料として合成シリカ(サイロイド308:富士デビソン製商品名)40部、カオリン25部、軽質炭酸カルシウム(タマパール121:奥多摩工業製商品名)15部、コロイダルシリカ(スノーテックスO:日産化学製商品名)20部、水性結着剤としてスチレン/ブタジエン系ラテックス10部及びカゼイン10部、離型剤としてステアリン酸カルシウム2部を加え、固形分濃度35%の塗液を調整した。得られた塗液を坪量81g/m²のコート原紙にロールコーターで乾燥固形分10g/m²となるように塗布し、ついで凝固剤としてギ酸亜鉛10%水溶液、カチオン性高分子

比較例1.

コロイダルシリカ20部を軽質炭酸カルシウムに置き換えた他は実施例1と同じ条件で比較例1の記録用紙を得た。この記録紙の評価結果は表1に示した通りである。

比較例2.

実施例1において使用した合成シリカを30部と減らし、カオリンを35部と増やして固形分濃度45%の塗液を調整した他は実施例1と同一条件で比較例2の記録用紙を得た。この記録紙の評価結果は表1に示した通りである。

実施例2

顔料として合成シリカ(ファインシールX-37:徳山ソーダ製商品名)60部、コロイダルシリカ(スノーテックスO:日産化学製商品名)20部、カオリン20部、水性結着剤としてポリビニルアルコール20部及びリン酸エステル化デンプン10部、離型剤としてステアリン酸亜鉛2部を加え、固形分濃度25%の塗液を調整した。これを坪量110g/m²の市販上質紙に固形

分換算で23 g/m²になるようにロールコーターで塗布し、ついで凝固剤として硼砂1%水溶液、カチオン性高分子電解質として、ポリエチレンジアミン第4級アンモニウム塩2%水溶液を用いて凝固処理し、塗膜が湿潤状態にある間に100℃に加熱した鏡面ドラムに圧着乾燥して記録用紙を得た。この記録紙の評価結果は表1に示した通りである。

比較例3

凝固液中からポリエチレンジアミン第4級アンモニウム塩を除いた他は実施例2と同一条件で記録用紙を得た。この記録紙の評価結果は表1に示した通りである。

比較例4

顔料として合成シリカ(ミズカシルP-78)40部、コロイダルシリカ(スノーテックス20)60部、水性結着剤としてスチレンブジエン系ラテックス10部、カゼイン10部、離型剤としてステアリン酸カルシウム2部を加え固形分濃度20%の塗液を調整した。これを坪量81g

/m²のコート原紙にロールコーターで乾燥固形分20 g/m²となるように塗布し、次いでギ酸亜鉛10%水溶液、カチオン性高分子電解質として第4級アンモニウム塩3%水溶液で凝固処理して、塗膜が湿潤状態にある間に100℃に加熱した鏡面を有するキャストドラムに圧着乾燥して記録紙を得た。この記録紙の評価結果は表1に示した通りである。

比較例5

実施例1のコート原紙に、合成微粒子シリカ(サイロイド74:富士デビソン製商品名)100部、ポリビニルアルコール(PVA117:クラレ製商品名)30部、コロイダルシリカ(スノーテックスO:日産化学製商品名)20部からなる濃度20%の塗液を調整し、エアナイフコーターで乾燥固形分が15 g/m²となるように塗工乾燥した。この塗工表面に水を均一に塗布して塗工層を湿潤させ、この湿潤状態のまま加熱した鏡面を有するキャストドラムに加圧して密着させ乾燥成形を行い記録用紙を得た。

この記録用紙の評価結果は、表1に示した通りである。

比較例6

実施例1のコート原紙に、合成微粒子シリカ(ミズカシルP-78:水沢化学工業製商品名)100部、ポリビニルアルコール(PVA117)30部、コロイダルシリカ(スノーテックスO)15部からなる濃度20%の塗液を調整し、ロールコーターで乾燥固形分が12 g/m²となるように塗工し、湿潤状態で2%硼砂水溶液と接触させ加熱したキャストドラムに加熱乾燥成形を行い記録用紙を得た。

この記録用紙の評価結果は表1に示した通りである。

比較例7

実施例1のコート原紙に合成微粒子シリカ(ニップシルE220A:日本シリカ製商品名)85部、合成ハイドロタルサイト(キョーワード500:協和化学製商品名)15部、コロイダルシリカ(スノーテックスO)15部からなる濃度

20%の塗液を調整し、エアナイフコーターで乾燥固形分が10 g/m²となるように塗工し乾燥した。

この塗工紙表面にアンモニアで溶解した3%カゼイン溶液を乾燥固形分で0.6 g/m²になるように塗布し、湿潤状態で加熱したキャストドラムに加圧乾燥成形を行い記録用紙を得た。

この記録用紙の評価結果は表1に示した通りである。

表 1.

	インク 吸収性	75度鏡面光沢度 :Gs(75°)	画像 耐水性
実施例1	○	65	○
比較例1	○	32	○
比較例2	×	63	○
実施例2	◎	51	○
比較例3	◎	38	×
比較例4	×	69	○
比較例5	○	23	×
比較例6	○	28	×
比較例7	○	25	×

表1の結果は、本発明の記録紙が、インク吸収性、光沢度及び画像耐水性の全てにおいて優れており、極めて高品質な記録紙であることを実証するものである。